



AUSLEGESCHRIFT 1 138 939

C 21431 IV d/39 c

ANMELDETAG: 13. MAI 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 31. OKTOBER 1962

1

Die wasserfreie Umsetzung eines niedrigen Alkylen-
oxyds und eines freie Carboxylgruppen enthaltenden
polymeren Materials mußte bisher in einer Druck-
apparatur durchgeführt werden, da diese Äther nied-
sieden und ihr Dampfdruck bei der bisher für
se Reaktion vorgeschlagenen Mindesttemperatur,
1. 80° C, erheblich ist. Es wurde bisher als not-
dilig angesehen, daß die cyclischen Äther in der
isigen Phase vorliegen, und die Umsetzung konnte
daher als Herstellungsverfahren für polymere
rze zur Farbenherstellung nicht durchsetzen, da
Mehrzahl der Farbenhersteller keine Druck-
apparatur für diesen Zweck verfügbar haben. Außer-
n sind die im Handel erhältlichen Alkylenoxyde
günstigem Preis die niedrig siedenden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
rstellung von freie β -Hydroxyalkylestergruppen
haltenden Polymeren, welches dadurch gekenn-
hnet ist, daß wenigstens ein gasförmiges niedriges
ylenoxyd bei praktisch normalem Druck und in
genwart eines basischen Katalysators in die Lö-
g eines freie Carboxylgruppen enthaltenden Poly-
meren in einem wasserfreien inerten Lösungsmittel
einer ungefähr 95° C nicht überschreitenden Tem-
peratur fein eindispersiert wird.

Das in dem erfindungsmäßigen Verfahren verwen-
te carboxylhaltige Polymere kann durch Additions-
ymerisation von vielen bekannten Monomeren,
onders olefinischen Monomeren, hergestellt wer-
.. Es ist nur notwendig, daß das polymere Material
weder an die Hauptkette oder an Seitenketten ge-
den freie Carboxylgruppen enthält und wenigstens
weise in einem geeigneten wasserfreien inerten
ungsmittel, wie Xylol, Butanol, Toluol oder abso-
m Alkohol, löslich ist. Die Eignung des Lösungs-
tels wird nicht nur durch seine Fähigkeit, das
oxylhaltige Polymere wenigstens teilweise aufzu-
n, sondern besonders dadurch bestimmt, daß es
en niedrige Alkylenoxyde, wie Äthylen- und Pro-
noxyd, inert ist.

Typische polymere Stoffe sind die durch die Poly-
isation von α, β -ungesättigten Monocarbonsäuren,
Acryl- und Methacrylsäure, ihren Homologen
r sonstigen Substitutionsprodukten, wie Croton-
re oder α -Chloracrylsäure, ferner aus zweibasischen
esättigten Säuren, wie Malein- und Fumar-
re, erhältlichen Homopolymerisate, auch mit an-
n geeigneten Monomeren, besonders olefinischen
bindungen, wie Butadien, Styrol, Vinyltoluol,
hacryl- und Acrylsäureestern, erhältliche Misch-
merisate. Es wird nochmals betont, daß es nach
Erfindung nur erforderlich ist, daß das polymere

Verfahren zur Herstellung von freie β -Hydroxyalkylestergruppen enthaltenden polymeren Stoffen

Anmelder:

Canadian Industries Limited,
Montreal, Quebec (Kanada)

Vertreter: Dr.-Ing. H. Fincke,
Berlin-Lichterfelde, Drakestr. 51,
Dipl.-Ing. H. Bohr und Dipl.-Ing. S. Staeger,
München 5, Patentanwälte

Beanspruchte Priorität:

Kanada vom 15. Mai 1959 (Nr. 774 660)

Neil Bonnette Graham und Gordon Hart Segall,
St. Hilaire (Kanada),
sind als Erfinder genannt worden

2

Material Carbonsäuregruppen aufweist und wenig-
stens teilweise in einem geeigneten inerten Lösungs-
mittel löslich ist. Weitere für das Verfahren geeignete
polymere Stoffe sind also z. B. Polyester mit hoher
Säurezahl.

Es sind viele basische Katalysatoren geeignet. Von
den anorganischen Basen wird Ammoniak bevor-
zugt, da metallische Basen, wie Natriumhydroxyd,
zwar die Umsetzung katalytisch fördern, jedoch aus
dem hergestellten Polymeren schwieriger zu entfernen
sind und auch leicht die Bildung von Polyäthenoxy-
gruppen verursachen. Sehr geeignet sind ferner in
dem Lösungsmittel der Reaktion lösliche organische
Basen, z. B. von natürlichen langkettigen Fettsäuren
abgeleitete tertiäre Amine, etwa solche, welche durch
Reduktion und Dimethylierung der Amide von hy-
drolysiertem Kokosöl hergestellt werden können. Die
erforderliche Katalysatormenge ist je nach dem Poly-
meren verschieden, liegt jedoch im allgemeinen zwi-
schen einem und vier Dreißigstel eines Äquivalents
der insgesamt in dem Polymeren vorhandenen Säure.
Größere Katalysatormengen ergeben oft ein leicht
gefärbtes Produkt. Dies stört in bestimmten Fällen
nicht.

Das Verfahren kann in einem weiten Temperatur-
bereich durchgeführt werden. Die Umsetzung verläuft

sogar bei Raumtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit und soll, entgegen den bisher unter Druck durchgeführten Verfahren, nicht bei Temperaturen über 80° C, sondern zwischen 20 und 80° C durchgeführt werden. Zum feinen Dispergieren des gasförmigen Alkylenoxyds in der Polymerisatlösung kann irgendein bekanntes Verfahren verwendet werden. Besonders geeignet sind Dispersionsplatten und -rohre aus gesintertem Glas oder kräftiges Rühren.

Die nach dem Verfahren hergestellten Polymeren sind besonders zur Verwendung bei der Herstellung von Farben geeignet. Sie können durch Mittel, wie Diisocyanate oder Maleinsäureanhydridmischpolymere, leicht zu zähen, harten Schutzfilmen vernetzt werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Teile auf Gewicht, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Drei carboxygruppenhaltige Polymere wurden nach einem üblichen Additionspolymerisationsverfahren

| | Polymerisat A | Polymerisat B | Polymerisat C |
|--|---------------|---------------|---------------|
| Ungefähre Anzahl Äquivalente Äthylenoxyd, die pro Säure- äquivalent absorbiert wurden | 1 | 10 | 1,3 |
| % Säure im Polymerisat nach Titration | | | |
| vor Umsetzung | 20,0 | 2,14 | 19,1 |
| nach Umsetzung | 2,8 | 1,2 | 0,78 |
| Katalysator, $\frac{1}{100}$ Äquivalent | Katalysator 1 | Katalysator 2 | Katalysator 3 |

Weiterhin wurde beobachtet, daß im Fall des Polymeren C und Katalysators 3 die Absorption sich nach Aufnahme von ungefähr 1 Äquivalent Äthylenoxyd stark verlangsamte. Weitere Versuche zeigten, daß eine sehr rasche Absorption sowohl von Äthylen- als auch von Propylenoxyd in bis zu 100% der carbon-
säurehaltigen Monomeren enthaltenden Polymeren erzielt werden kann.

Beispiel 2

Ein weiteres Polymeres wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren aus 50 Teilen Styrol, 40 Teilen Äthylacrylat und 10 Teilen Acrylsäure hergestellt. Das Lösungsmittel war Xylol, und die erhaltene Polymerisatlösung enthielt ungefähr 48% Gesamt-
feststoffe. Gasförmiges Propylenoxyd wurde in 60 g dieser Lösung durch ein Glasfrittenrohr dispergiert, während die Lösung bei 90° C gehalten wurde. Es wurde ungefähr ein Fünfzehntel eines Äquivalents

unter Verwendung einer Xylol-Butanol-Mischung als Lösungsmittel und eines gemischten Peroxydkatalysators hergestellt. Das Polymere A wurde aus 80 Teilen Styrol und 20 Teilen Acrylsäure, das Polymere B aus 98 Teilen Methylmethacrylat und 2 Teilen Acrylsäure und das Polymere C aus 10 Teilen Methylmethacrylat, 20 Teilen Styrol, 50 Teilen Äthylacrylat und 20 Teilen Methacrylsäure hergestellt. Jede Lösung enthielt ungefähr 38% Feststoff. Nach Zugabe eines basischen Katalysators wurde ein Gasstrom von Äthylenoxyd in eine Probe jeder Lösung 4 Stunden lang, während die Lösung bei 60 bis 80° C gehalten wurde, fein dispergiert. Das Gas wurde in die Lösung mit einer solchen Geschwindigkeit eingeleitet, daß praktisch alles absorbiert wurde. Die basischen Katalysatoren waren jeweils: Katalysator 1 = n-Octadecylammoniumchlorid, Katalysator 2 = eine Mischung von primären Aminen, gewonnen aus Sojaölsäuren, und Katalysator 3 = eine Mischung von tertiären Aminen, hergestellt durch Reduktion und Dimethylierung der Amide von Kokosfettsäuren. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

des Katalysators 3 des Beispiels 1 verwendet und in 2 Stunden 3,3 g Propylenoxyd absorbiert. Der Säureprozentatz im Polymeren wurde durch Titration sowohl vor als auch nach der Reaktion festgestellt und betrug 9,8 bzw. 0,0% Säure, woraus sich ergibt, daß praktisch alle freien Carbonsäuregruppen unter Bildung ihrer β -Hydroxypropylester reagiert hatten.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von freie β -Hydroxyalkylestergruppen enthaltenden polymeren Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein gasförmiges niedriges Alkylenoxyd bei praktisch normalem Druck und in Gegenwart eines basischen Katalysators in eine Lösung eines freie Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren in einem wasserfreien inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur nicht über 95° C fein dispergiert wird.